



# ①9 日本国特許庁 公開特許公報

特 許 公 報

昭和49年6月11日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1 発 明 の 名 称  
排ガス中の窒素酸化物除去方法

2 発 明 者  
東京都世田谷区駒沢5-6-9  
西 田 勝 雄

(外 8 名)

方式  
審査



3 特許出願人  
東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
(441) 日本燃焼油株式会社

代表者 鈴木 義 雄

4 代 理 人  
東京都千代田区丸の内二丁目4番1号  
丸ノ内ビルヂング785区  
(6667) 坂 本 栄

①特開昭 50-157258

④公開日 昭50.(1975) 12. 19

②特願昭 49-65569

②出願日 昭49.(1974) 6. 11  
審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 6953 41

7305 4A  
6518 4A  
6518 4A

⑤日本分類

13(7)A11  
13(9)G11  
13(9)G111  
14 D12

⑤Int. Cl<sup>2</sup>

B01D 53/34  
B01J 23/40  
B01J 21/12  
C01B 21/02

明 細 書

発明の名称

排ガス中の窒素酸化物除去方法

特許請求の範囲

シリカを60wt%以上含むシリカ・アルミナ  
担持体に、鉄または銅の硫酸塩を担持せしめ、そ  
の細孔直径150Å以上<sup>の</sup>占める細孔容積が少なく  
とも0.15cc/g以上である触媒の存在下で、アン  
モニアを還元剤として、温度250～550℃で  
硫酸塩化物を含む排ガス中の窒素酸化物を選択的  
に接触還元することを特徴とする排ガス中の窒素  
酸化物除去方法。

発明の詳細な説明

本発明は、硫酸塩化物( $\text{SO}_x$ という)を含む排  
ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ という)を、アンモニ  
アを還元剤とする接触還元法によつて除去するに  
関し、特定の触媒と、特定の構成を有する担体の  
組合せよりなる触媒を用いることを特徴とする脱  
硝方法に関するものである。

近年、各種燃焼装置からの排ガス中に含まれる

$\text{NO}_x$ を有効に除去することが大気汚染防止の上で  
重要な課題になつてゐるが、 $\text{SO}_x$ の除去に比べ  
開発が遅れ、未だ実用性ある工業的規模のプロセ  
スが確立されていない状況である。

いわゆる排煙脱硝法としては種々の方式が提案  
されているが、実用的に最も期待されているのは  
アンモニアを還元剤とする選択的接触還元法であ  
る。この方法では触媒として白金系金属および金  
属酸化物を用いることが一般に知られているが、  
これらの触媒は $\text{SO}_x$ が存在する系ではいずれも被  
毒により触媒活性の低下をきたし長時間の連続運  
転に耐えられず、これが、工業的プロセスとして  
すぐれた点を有していながら実用化を阻まれてい  
る主な原因である。

本発明者らは、このような実情に鑑み、 $\text{SO}_x$ に  
対する耐毒性の強い触媒について研究の結果、硫  
酸鉄および硫酸銅が、250～550℃という比  
較的高温度領域においては、アンモニアを還元剤と  
する $\text{NO}_x$ の接触還元用触媒として高活性、高選択  
性を発現し、かつ $\text{SO}_x$ に対する耐毒性が高いこと

を見出した。

これらの触媒は通例、活性保持担体に担持して使用される。この担体としては通常触媒の担体として用いられているものが使用できるが、これらのうち、 $\gamma$ -アルミナに担持させた触媒が活性が高い。しかしながら硫酸鉄または硫酸銅を $\gamma$ -アルミナに担持させた触媒を、1000~2000 ppmの $\text{NO}_x$ を含む排ガスの脱硝処理に使用し続けると、ある程度の時間内では活性が目立つた変化は認められないが、約1000時間を経過した頃より徐々に活性の低下が観察されるようになるので実用的見地からは触媒寿命の面で充分満足なものとはいえない。

そこで、本発明者らはその原因を究明するため、これら使用併触媒の分析を行つた結果、担体である $\gamma$ -アルミナが $\text{NO}_x$ と反応して多量の硫酸アルミニウムが生成しているが判明し、該物質の生成による担体の物理的および化学的変化が前記活性劣化の主な原因となつてゐることが推定された。

この原因をとりのぞく手段として担体を $\gamma$ -ア

ルミナ以外の物質に変えることが考えられ、たとえば $\gamma$ -アルミナの替りにシリカゲルを担体として使用したところ、 $\text{NO}_x$ に対しては安定であるが、 $\gamma$ -アルミナに比べてかなり活性が低いことが明らかにされた。

そこで、高活性を示すアルミナ担体の性質と、 $\text{NO}_x$ に対して安定なシリカゲルの性質を兼ねそなえた担体を見出すために、シリカとアルミナの含有率を種々に変化させたシリカ・アルミナを調製して検討を行つた。その結果、シリカ・アルミナを担体とする触媒は、実施例2（第2図）に示される如く、巾広いシリカ含量の範囲で $\gamma$ -アルミナを担体とする場合とは同程度の活性があることがわかつた。また、一万ppm $\text{NO}_x$ 性の尺度となりうる $\text{NO}_2/\text{O}_2$ 処理後の活性は、実施例2（第2図）に示される如くシリカの含量によつて大きく左右され、それが60 wt%以下になると急激に低下することも明らかにされた。

さらにまた、本発明者らは、このような担体に担持された触媒系の細孔構造が活性に影響を与え

るであろうことを推定し、実施例1の如く細孔容積と反応活性の関係について実験を行つた。

その結果、第1図に示されるとおり最終形態の触媒において、細孔直径150 Å以上の占める細孔容積が0.15 cc/gより小さくなると反応活性が急激に低下することが判明した。

以上の知見を総合して、本発明者らは、 $\text{NO}_x$ を含む排ガス中の $\text{NO}_x$ 除去方法として、アンモニアを還元剤とする選択的接触還元法を採用し、

- (a) 触媒活性成分として、硫酸鉄または硫酸銅（両者の併用でもよい）を用いること、
- (b) シリカの含有量が60 wt%以上であるシリカ・アルミナを担体とすること、
- (c) 最終形態の触媒として細孔直径150 Å以上の占める細孔容積が0.15 cc/g以上の細孔構造を有すること

の条件を元とした触媒を用いる方法が、高活性、高選択性を維持し、かつ触媒寿命の長い実用的に有効な脱硝方法であるとの結論に達し本発明をえたものである。

本発明で使用するシリカ・アルミナ系担体は、合成シリカ・アルミナ系触媒の通常の製法に従つて製造することができる。すなわち、シリカゲルとアルミナゲルをあらかじめ作つておき、この両ゲルを混合練り合わせる方法、両成分のアルカリ性混合溶液に酸を加えて沈殿させる方法、シリカゲルを硫酸アルミニウムの水溶液に浸漬したのち、 $\text{NH}_4\text{OH}$ でシリカゲル上に沈着させる方法などが採用できる。

また、さき記のべた物性を満足させるものであれば市販品でもよい。

この担体に硫酸鉄または硫酸銅を担持させる方法としては、従来より一般に知られている方法、すなわち、担体粉末と硫酸鉄または硫酸銅の混合物に水を加えて混練したのち成型する混練法、あるいは成型担体に前記硫酸塩の水溶液を含浸させて担持させる方法が採用される。

このようにして担持させた硫酸塩を混練法では押出乾燥法、また含浸法では直接、それぞれ100~150℃で乾燥ののち、300~600℃にて

焼成する。また打錠成型法も採用することができる。

担持させる金属硫酸塩の濃度は高い程良い活性を示すが、ある程度以上に高濃度にするためには複雑な製造法を必要とし実用的でないので、金属として担体基準で0.5~20 wt %、通常1~10 wt % の範囲が適当である。

このようにして調製された触媒の物性は前述のとおり、細孔孔径150 Å以上の占める細孔容積が0.15 cc/g以上であることが必要であり、また全細孔容積が0.5 cc/g以上、比表面積が50m<sup>2</sup>/g以上であることが望ましい。従つてこれらの物性を決定するシリカ・アルミナ担体の調製条件を厳密にコントロールすることが必要である。

本発明の実施に当つては反応温度を250~550℃の範囲とすることが必要であつて、これより低温では反応活性が低くて所期の脱硝率がえがたく、また高温になると金属硫酸塩が不安定となり、かつアンモニアと酸素の反応によるNOの生成が多くなるので好ましくない。

また、排ガス中に共存する酸素に対して選択性をもつ反応温度の範囲が従来の触媒に比べて広く、高脱硝率をうるための操作温度が広く反応温度変化に対する許容度が大きいので反応器の温度制御を厳密にする必要がなく安定操作が可能である。

さらに耐SO<sub>x</sub>性があるので脱硫プロセスに対して本発明脱硝プロセスを前段あるいは後段することを可能にする組合せ上の利点も有している。

なお、温度条件の選定に当つては、処理ガスの導入速度(GHSV)と密接な関係を有しているが、本発明においては概ねGHSV 3000~50000HR<sup>-1</sup>が採用される。

つぎに還元ガスとしてのアンモニアの所費量については、排ガス中のNO<sub>x</sub>の量に比して少ない場合には脱硝率が悪く逆に過剰の場合には還元剤の処理費に占める割合が多くなるのみならず、脱硝工程から排出される<sup>残存</sup>アンモニア除去のための二次処理が必要となること等からNH<sub>3</sub>/NO モル比は0.8~1.5、好ましくは1.0~1.2がよい。

本発明の実施に当つては通常の充填層型反応器の外、いわゆるハニカム型反応器等圧力損失の少ない種々の型式の反応器を採用することができる。

このような本発明はつぎのような利点を有している。

すなわち、前記の如き特定の物性を有する担体と金属硫酸塩を組合わせることにより、高活性を維持しつつかつ長期連続運転を可能とすることができた。

#### 実施例 1

J I B 4号水ガラスから得たSiO<sub>2</sub>ヒドロゲルに硫酸アルミニウム溶液を加えた後アンモニア水で中和してSiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ヒドロゲルを調製した。このヒドロゲルを洗浄し、風乾の後押し出し成型機によつて成型した。この成型品を予備乾燥の後、高温で焼成しSiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体を得た。SiO<sub>2</sub>ヒドロゲルの調製時にその焼成温度を変化させることによつて細孔容積の異なる5種の担体を調製した。得られたシリカ・アルミナ担体の形状は15.0×(3~5)mmでありその物性を表1に示した。

シリカ含有量はすべて86 wt %であつた。

これらのシリカ・アルミナ担体を含む法によつて担体基準当り6 wt %の鉄となるように硫酸第一鉄を担持させ110℃で乾燥の後空気雰囲気中で550℃3時間焼成し反応に供したが5種の触媒の物性を表1に対応する担体の物性とともにならべた。また、~~表1に示した担体の物性を表1に対応する担体の物性とともにならべた。~~併記した。

外径20mm、全長500mmのステンレス製反

反応前に前記調製触媒 10 ml を充填し、電気加熱方式によつて所定の温度に保つた。NO 500ppm、NH<sub>3</sub> 550ppm、SO<sub>2</sub> 1500ppm、O<sub>2</sub> 3%、H<sub>2</sub>O 10%、N<sub>2</sub> 残部よりなる模擬ガスを 260 Nℓ/hr(STP) の速度で導入し 400℃における反応器出口の NO 濃度を測定して NO 転化率を算出した。

第 1 図に得られた反応成績の結果を 150 Å 以上の細孔径をもつ細孔容積と、NO 転化率の関係で示した。これより本反応においては使用される触媒の細孔径および細孔容積が非常に大きな影響を及ぼし、高い NO<sub>x</sub> 除去率を期待するためには少なくとも 150 Å 以上の細孔直径をもつ細孔容積が 0.15 cc/g 以上でなければならぬことが認められる。

表 1 担体および触媒の物性

名 称	A	B	C	D	E
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	303 (433)	297 (415)	283 (381)	298 (387)	264 (351)
全細孔容積 (cc/g)	0.69 (0.85)	0.69 (0.74)	0.63 (0.78)	0.49 (0.63)	0.37 (0.48)
直径 150 Å 以上の細孔容積 (cc/g)	0.35 (0.44)	0.25 (0.31)	0.19 (0.25)	0.09 (0.11)	0.04 (0.04)

( ) 内は担体の値

る条件下で、上記 5 種類の触媒をそれぞれ 24 時間処理した。

これらの処理をほどこした触媒を未処理の新触媒の活性試験を同じ方法で実施し、その反応成績を第 2 図に併記した。この結果からシリカ含有量の少ないシリカ・アルミナを担体とする硫酸鉄触媒は耐 SO<sub>2</sub> 毒性が低く、少なくともシリカ含有量が 60% 以上のシリカ・アルミナが担体として好ましいことが認められる。

表 2 担体および触媒の物性

名 称	E	F	G	H	I
810 Å 担体の含有量 (%)	9.8	26.1	51.1	71.6	86.1
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	207 (288)	298 (380)	334 (482)	300 (399)	236 (415)
全細孔容積 (cc/g)	0.75 (0.92)	0.70 (0.87)	0.80 (0.66)	0.86 (1.05)	0.71 (0.87)
直径 150 Å 以上の細孔容積 (cc/g)	0.25 (0.31)	0.14 (0.20)	0.18 (0.24)	0.31 (0.36)	0.31 (0.44)

## 実施例 2

ケイ酸ナトリウムと硫酸アルミニウムを出発物質とし共沈法によつてシリカ含有量の異なる 5 種のシリカ・アルミナ担体を調製した。これらの担体の形状は 1.5 φ × (3~5) mm でありその物性値を表 2 に示した。

これら 5 種の担体を使用し実施例 1 と同様な方法によつて硫酸鉄担持触媒を得た。硫酸鉄含有量は担体基準当り鉄として 6 wt% にコントロールした。得られた 5 種の触媒の物性値を表 2 に対応する担体の物性値とともに併記した。

実施例 1 と同じ反応試験装置を使用し、実施例 1 と同じ反応試験条件で活性試験を行なつた。ただし反応温度は 400℃ であつた。

第 2 図に得られた反応成績を示したがこれより初期活性は担体シリカ・アルミナの含有量によつてあまり差がみられなかつた。

次にこれらの触媒の耐 SO<sub>2</sub> 毒性を評価するため 1 例に SO<sub>2</sub> 1.5%、O<sub>2</sub> 1.5%、H<sub>2</sub>O 10%、N<sub>2</sub> 60% なる組成のガスにより 380℃、GHSV 3500 hr<sup>-1</sup> を

## 実施例 3

実施例 2 で調製した 810 Å 含有量 86.13% のシリカ・アルミナを担体とする硫酸鉄触媒と同じ担体に実施例 1 と同様な共沈法により硫酸銅を担持させた硫酸銅触媒を用いて長時間試験を行なつた。この硫酸銅触媒の銅含有量は担体基準で 6.0 wt% である。また、比較のために担体としてかさ密度 0.46 g/cc、表面積 226 m<sup>2</sup>/g、細孔容積 0.85 cc/g (ただし 150 Å 以上は 0.22 cc/g) の γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5 φ × 3~5 mm) を用いて実施例 1 の調製法に準じて鉄含有量 6.0 wt% の含鉄触媒を調製し長時間試験に供した。

実施例 1 と同様な反応装置に上記触媒を充填し実施例 1 と同組成の模擬ガスを GHSV 12000 hr<sup>-1</sup> (STP) の速度で導入し 400℃における NO の転化率を測定した。

第 3 図に得られた反応成績の経時変化を示した。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体の場合には 1000 時間以上運転すると活性低下の傾向がみられるのに対しシリカ・アルミナ担体の場合には約 3000 時間経過

後も活性は持続している。

図面の簡単な説明

第1図は、反応活性に及ぼす触媒細孔容積の影響を示すグラフ、

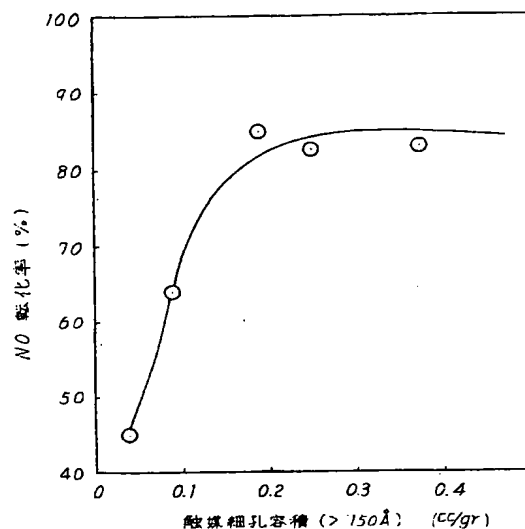
第2図は、シリカ・アルミナ担体中のシリカ含有率と初期活性および $\text{SO}_2$ 処理後の活性の関係を示すグラフ、

第3図は、長期連続試験における触媒の活性変化を示すグラフである。

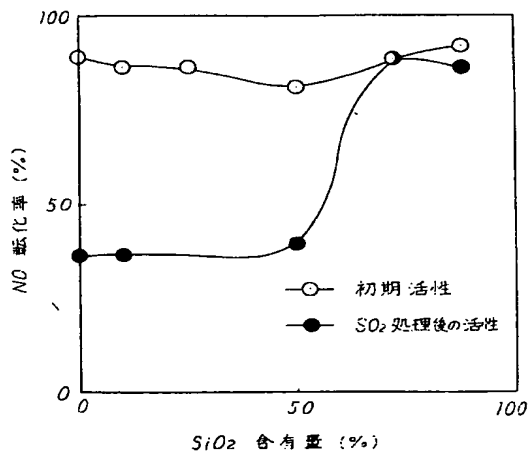
出願人 日本煉炭油株式会社

代理人 坂本 栄一

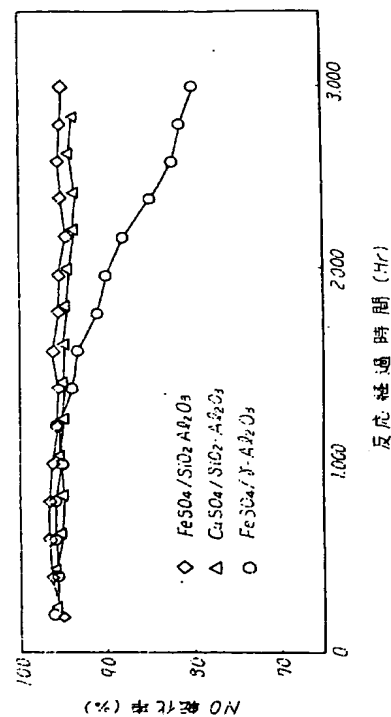
第1図



第2図



第3図



特開 昭50-157258 (6)

東京都目黒区下目黒 5 - 5 - 22  
岸 田 金 太 郎

5 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 委 任 状 1 通
- (4) 願 書 副 本 1 通

6 前記以外の発明者

横浜市緑区しらとり台 2 6 - 6  
山 田 富 明  
東京都大田区南馬込 5 - 1 8 - 7  
鈴 木 剛 之  
横浜市港南区笹下町 2 5 2  
武 田 威 彦  
東京都世田谷区等々力 1 - 3 3 - 2 1  
柳 原 勉  
横浜市港北区菊名町 1 0 2 2  
安 達 勝 彦  
東京都大田区南千束 2 - 7 - 1 4  
朝 鍋 保  
横浜市南区大岡 1 - 4 3 - 1 8  
大 里 克 明